

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **09-227113**(43)Date of publication of application : **02.09.1997**

---

(51)Int.Cl.	<b>C01B 33/12</b>
	<b>B01D 53/22</b>
	<b>B01D 71/02</b>
	<b>C04B 41/85</b>

---

---

(21)Application number : <b>08-040816</b>	(71)Applicant : <b>AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL KUBOTA CORP</b>
(22)Date of filing : <b>28.02.1996</b>	(72)Inventor : <b>YAZAWA TETSUO KURAOKA KOUJI ONISHI TAKAAKI OSADA KAZUO</b>

---

**(54) PRODUCTION OF INORGANIC POROUS MEMBRANE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for easily producing an inorganic porous membrane having high characteristics by uniformly forming pores having a small pore diameter.

**SOLUTION:** This method for producing an inorganic porous membrane comprises forming an amorphous coated membrane by applying and drying an inorganic material composition consisting of a template material consisting of at least one kind selected from ammonium ion, phosphonium ion and amines, and an alkoxysilane solution containing water and an acid of a catalytic amount as main components, by 4 molar ratio of water to the alkoxysilane (H<sub>2</sub>O/Si), and having pH1-2.5, on an inorganic porous supporting material, and then-treat the amorphous coated membrane under conditions of a low temperature and atmospheric pressure not causing a crystallization by hydrolysis thereof.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]	08.12.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227113

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int. CL <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12			C 0 1 B 33/12	C
B 0 1 D 53/22		9538-4D	B 0 1 D 53/22	
71/02	5 0 0		71/02	5 0 0
C 0 4 B 41/85			C 0 4 B 41/85	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-40816

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 1995年12月5日 日  
韓セラミックスセミナー組織委員会発行の「第12回日韓  
セラミックスセミナー論文集」に発表

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の役代理人 弁理士 北村 修 (外1名)

(71) 出願人 000001052

株式会社クボタ

大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 北村 修

(72) 発明者 矢澤 哲夫

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技

術院 大阪工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機多孔質膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より細孔の孔径を均一に形成し、高い特性を有する無機多孔質膜を容易に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アミン類から選ばれる少なくとも一種からなるテンプレート剤、及び、水及び触媒量の酸を含むアルコキシシラン類溶液を主材としてなり、かつ、水とアルコキシシラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が4以下である pH 1~2、5の無機材料組成物を、無機多孔質支持体上に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶化をさせない低温かつ常圧の条件下で加熱処理する加熱工程を行う。

(2)

特開平9-227113

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アミン類から選ばれる少なくとも一種からなるテンプレート剤、及び、水及び触媒量の酸を含むアルコキシシラン類溶液を主材としてなり、かつ、水とアルコキシシラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が4以下である  $pH1 \sim 2.5$  の無機材料組成物を、無機多孔質支持体上に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶化をさせない低温かつ常圧の条件下で加熱処理する加熱工程を行う無機多孔質膜の製造方法。

【請求項2】 前記テンプレート剤が、

テトラ  $n$ -ブチルアンモニウムイオン ( $(n-C_4H_9)_4N^+$ )、

テトラ  $n$ -プロピルアンモニウムイオン ( $(n-C_3H_7)_4N^+$ )、

テトラエチルアンモニウムイオン ( $(C_2H_5)_4N^+$ )、

テトラメチルアンモニウムイオン ( $(CH_3)_4N^+$ )、

$n$ -プロピルトリメチルアンモニウムイオン ( $(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$ )、

ベンジルトリメチルアンモニウムイオン ( $(C_6H_5)(CH_3)_3N^+$ )、

テトラ  $n$ -ブチルホスホニウムイオン ( $(n-C_4H_9)_4P^+$ )、

ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン ( $(C_6H_5)(C_6H_5)_3P^+$ )、

1、4-ジメチル-1、4-ジアゾビシクロ (2、2、2) オクタン、

ピロリジン、

$n$ -プロピルアミン ( $n-C_3H_7NH_2$ )、

メチルキヌクリジン、の少なくとも一種のものである請求項1記載の無機多孔質膜の製造方法。

【請求項3】 前記無機材料組成物における水とアルコキシシラン類とのモル比 ( $H_2O:Si$ ) が0.1~1.0である請求項1~2のいずれかに記載の無機多孔質膜の製造方法。

【請求項4】 前記無機材料組成物における酸が塩酸であり、その添加量が水1に対して1/10<sup>1</sup>~1/10<sup>2</sup>である請求項1~3のいずれかに記載の無機多孔質膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機多孔質膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、無機多孔質膜としては、強酸性、若しくは、強アルカリ性条件下で、ゼオライトを水熱合成した後、薄膜状に成形し無機多孔質膜として用いる、もしくは、多孔質ガラス用材料を支持体上に塗布して薄膜状に固化させ、無機多孔質膜に形成することが行われ

ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述した従来の無機多孔質膜のうち、ゼオライトを薄膜状に成形する技術については、水熱合成には、高価な設備を必要としたり、高温高压の高いエネルギー供給を必要とすること等から、非常に高価な合成方法と言わざるを得なかったまた、得られるゼオライトの結晶個々には、細かい径を有する均一な「細孔」が形成されるものの、ゼオライトが多結晶状態で得られるため、たとえその細孔の孔径が適正なものでかつ大きさの揃った均一なものであったとしても、結晶粒子どうしの間に、前記細孔よりも大きく不均一な「空隙」が生じるので、全体としては、緻密な細孔を均一に有する無機多孔質膜にはならず、例えば、気体分離用の分子ふるいとして用いるような高度な分離能（細孔の特性）を必要とする用途には不適切なものとならざるを得なかった。また、多孔質ガラス材料を薄膜状に形成するには、細かい径を有する均一な細孔が形成されにくく、やはり、細孔の特性が高度に必要となる用途には適用することが困難であった。特に、前記多孔質ガラス用材料を支持体上に塗布して薄膜状に固化させる技術にあっては、前記支持体の表面状態によっては、形成された薄膜にピンホールやクラックが生じやすく、たとえ均一な細孔が形成できたとしても、やはり、全体として均一でない「ムラのある」多孔質膜にならざるを得ないという実情があった。

【0004】 従って、本発明の目的は、上記欠点に鑑み、より細孔の孔径を均一に形成し、高い特性を有する無機多孔質膜を容易に製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するための本発明の特徴構成は、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アミン類から選ばれる少なくとも一種からなるテンプレート剤、及び、水及び触媒量の酸を含むアルコキシシラン類溶液を主材としてなり、かつ、水とアルコキシシラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が4以下である  $pH1 \sim 2.5$  の無機材料組成物を、無機多孔質支持体上に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶化をさせない低温かつ常圧の条件下で加熱処理する加熱工程を行うことにあり、その作用・効果は以下の通りである。

【0006】 【作用効果】 酸触媒を含有するアルコキシシラン類は、縮重合することにより、アモルファス状の酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) (以下シリカと略称する) を生成する。このシリカは、水とアルコキシシラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が小さい場合には、鎖状の高分子となると考えられている。そこで本発明者らは、テンプレート剤を添加した状態で、前記アルコキシシラン類溶液

(3)

特開平9-227113

3

を、含水量が低く、重合速度の遅い条件下で重合させると、鎖状のシリカが、前記テンプレート剤の周囲に集合し、アモルファス状でかつ鎖状の高分子となり、前記テンプレート剤により規格化された細孔となるのではないかと考え、種々の反応条件を検討したところ、前記無機材料組成物のpHが1～2.5であれば、前記アルコキシシラン類の重合速度が低く、緻密にゲル化することから、水とアルコキシシラン類とのモル比率( $H_2O/Si$ )が4以下で、かつ、pH1～2.5の無機材料組成物を、低温かつ常圧の条件下で加熱処理することによって、均一な孔径を多数有する非結晶状態の多孔質構造を得られるという新知見を得た。

【0007】本発明は、前記新知見に基づき成されたものであって、前記多孔質構造を得るには、前記無機材料組成物を、無機多孔質支持体上に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶化をさせないような低温かつ常圧の温和な条件下で加熱処理する加熱工程を行うだけの簡単な方法で、均一な孔径を多数有する非結晶状態の多孔質膜を低エネルギーで合成できるようになった。そのため、従来は、利用できなかったような、例えば、気体分離用の分子ふるいとしての利用できる多孔質膜を安価に提供することが出来た。

【0008】尚、前記テンプレート剤としては、テトラn-ブチルアンモニウムイオン $((n-C_4H_9)_4N^+)$ 、テトラn-プロピルアンモニウムイオン $((n-C_3H_7)_4N^+)$ 、テトラエチルアンモニウムイオン $((C_2H_5)_4N^+)$ 、テトラメチルアンモニウムイオン $((CH_3)_4N^+)$ 、n-プロピルトリメチルアンモニウムイオン $((n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+)$ 、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン $((n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+)$ 、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン\*30

4

\* モニウムイオン $((C_6H_5)(CH_3)_3N^+)$ 、テトラn-ブチルホスホニウムイオン $((n-C_4H_9)_4P^+)$ 、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン $((C_6H_5)(C_6H_5)_3P^+)$ 、1,4-ジメチル-1,4-ジアゾビスクロ(2,2,2)オクタン、ピロリジン、n-プロピルアミン $(n-C_3H_7NH_2)$ 、メチルキヌクリジン、であると前記鎖状のシリカを集合させた状態で、さらにそのシリカを加水分解して重合させるのに好都合であるとともに、加熱処理により容易にシリカから除去されるので、そのテンプレート剤の大きさに規定される均一な径の細孔を多数形成できる。また、前記無機材料組成物における水とアルコキシシラン類とのモル比( $H_2O:Si$ )が0.1～150であると、前記シリカが鎖状に成長しやすく、かつ、結晶化しにくく、さらに、前記無機材料組成物における酸が塩酸であり、その添加量が水に対して $1/10^3 \sim 1/10$ であると、適度な重合条件が得られるので好都合である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。まず、表1に示す無機材料組成物1を調整する。この無機材料組成物を多孔質支持体の外表面にディップコーティングし、乾燥して塗膜を形成する(塗膜形成工程)。得られた塗膜は、乾燥の後、焼成(加熱工程)し、無機多孔質膜に形成する。同様に、無機材料組成物2～5についても塗膜形成工程、加熱工程を行い、無機多孔質膜を形成した。尚、塗膜形成工程、加熱工程は交互に3工程繰り返して行った。

【0010】

【表1】

	1	2	3	4	5
アルコキシシラン	TEOS	TEOS	TEOS	TMOS	TEOS
エタノール	20	20	20	20	20
水	2	2	2	2	2
塩酸	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
テンプレート剤	TPABr 0.08	TEABr 0.08	TBABr 0.08	TPABr 0.08	TMABr 0.08

但し、TEOS：テトラエトキシシラン

TMOS：テトラメトキシシラン

TPABr：臭化テトラプロピルアンモニウム

TEABr：臭化テトラエチルアンモニウム

(4)

特開平9-227113

5

6

TBABr:臭化テトラブチルアンモニウム

TMABr:臭化テトラメチルアンモニウム

であり、各数値はアルコキシシランに対するモル比である。

【0011】〔無機材料組成物の調整〕アルコキシシラン、エタノール、水、塩酸を表1の組成比で混合、さらに1時間攪拌することによりゾル状の組成物を得る事が出来る。これに、所定量のテンプレート剤を加え、大気中室温で2時間攪拌して無機材料組成物とする。

【0012】〔塗膜形成工程〕多孔質支持体としては、平均細孔径200nmの多孔質アルミナチューブを用いる。前記無機材料組成物に前記多孔質支持体を浸漬して、前記無機材料組成物の攪拌混合条件下、0.5m/sの速度で引き上げて前記多孔質支持体表面に前記無機材料組成物を塗布する(ディップコーティング)。これを、室温で1時間乾燥して、塗膜とする。この操作は6回繰り返して1工程とする。

【0013】〔加熱工程〕乾燥して得られた塗膜は150℃に昇温後2時間加熱することにより、ガラス状の無機多孔質膜として得られる。

【0014】〔別実施形態〕上述の実施の形態では、テンプレート剤として、TPABr、TEABr、TBABr、TMABrを用いたが、 $n$ -プロピルトリメチルアンモニウムイオン $((n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+)$ 、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン $((C_6H_5)(CH_3)_3N^+)$ 、テトラ $n$ -ブチルホスホニウムイオン $((n-C_4H_9)_4P^+)$ 、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン $((C_6H_5)(C_6H_5)_2P^+)$ 、1,4-ジメチル-1,4-ジアゾビスクロ(2,2,2)オクタン、ピロリジン、 $n$ -プロピルアミン $(n-C_3H_7NH_2)$ 、メチルキヌクリジン、等を用いることもでき、テンプレート剤が

カチオンとして働くものである場合は、ハロゲン化物、水酸化物等の形態で用いる事が出来る。要するに、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アミン類から選ばれる少なくとも一種からなる要素を備えたものであれば良い。また、アルコキシシラン類としては、TEOS、TMOS以外に、テトラプロポキシシラン $(Si(OC_3H_7)_4)$ 、テトラブトキシシラン $(Si(OC_4H_9)_4)$ 等を用いる事が出来、加水分解により縮重合してシリカを生成可能な材料であれば良い。また、アルコキシシランと、ジルコニウム、アルミニウム、チタニウムのアルコキシド等の金属アルコキシドを混合したものでもよい。また、水とアルコキシシラン類とのモル比 $(H_2O:Si)$ は、特に1~4が望ましく、このような条件下では、前記シリカは、フラクタル次元の低い鎖状の高分子になりやすい。さらに、このような条件下で酸触媒としては、塩酸、硝酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸等が利用できるが、塩酸が特に望ましく、先の無機材料組成物のpHを1~2.5にする添加量である場合に、特に重合速度を遅く出来る。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。先の実施の形態によって得られた無機多孔質膜を用いて窒素ガスと炭酸ガスとの分離性能、及び、窒素ガスとヘリウムガスとの分離性能を測定したところ、表2のようになった。

【0016】

【表2】

(5)

特開平9-227113

7

8

温度		573K	673K	773K
1	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	25.5	8.8	8.7
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	56.9	11.3	13.4
2	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	3.0	4.4	2.9
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	6.1	8.2	7.1
3	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	5.5	4.8	4.7
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	9.9	10.0	9.3
4	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	15.4	6.1	5.6
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	28.3	10.2	10.8
5	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	3.2	4.1	3.1
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	8.4	8.6	8.9

但し、 $\alpha$  (ガス1/ガス2)は、各温度において無機多孔質膜を透過する純ガス1の透過速度P1と純ガス2の透過速度P2の比である。

【0017】また、表2に用いたガス透過速度P1、P\*

\*2は、各温度において表3に示す値を示す。

【0018】

【表3】

		1	2	3	4	5
573K	P (N <sub>2</sub> )	$3.39 \times 10^{-6}$	$5.14 \times 10^{-5}$	$2.39 \times 10^{-5}$	$7.95 \times 10^{-6}$	$6.36 \times 10^{-5}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$1.93 \times 10^{-4}$	$3.14 \times 10^{-4}$	$2.36 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-4}$	$5.36 \times 10^{-4}$
	P (He)	$8.66 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^{-4}$	$2.05 \times 10^{-4}$
673K	P (N <sub>2</sub> )	$8.50 \times 10^{-5}$	$3.17 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-4}$	$1.34 \times 10^{-4}$	$3.84 \times 10^{-4}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$9.58 \times 10^{-4}$	$2.60 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-3}$	$1.37 \times 10^{-3}$	$3.31 \times 10^{-3}$
	P (He)	$7.50 \times 10^{-4}$	$1.38 \times 10^{-3}$	$1.20 \times 10^{-3}$	$8.19 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-3}$
773K	P (N <sub>2</sub> )	$1.04 \times 10^{-4}$	$6.97 \times 10^{-4}$	$3.52 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-4}$	$9.18 \times 10^{-4}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$1.39 \times 10^{-3}$	$4.97 \times 10^{-3}$	$3.28 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$8.14 \times 10^{-3}$
	P (He)	$9.00 \times 10^{-4}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-3}$	$9.77 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10^{-3}$

【0019】表2より、本発明の無機多孔質膜は、高温においても窒素に対して高い炭酸ガス分離性を示し、ナノメートルオーダーの孔径に制御された均質な多孔質構

造が得られているものと考えられる。また、表3より、十分なガス透過量が得られる事も分かり、気体分離膜として十分高い性能を発揮する事が証明できた。

(6)

特開平9-227113

フロントページの続き

(72)発明者 蔵岡 幸治  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技  
術院 大阪工業技術研究所内

(72)発明者 大西 孝明  
茨城県竜ヶ崎市向陽台5丁目6番 株式会  
社クボタ基盤技術研究所内

(72)発明者 長田 和男  
茨城県竜ヶ崎市向陽台5丁目6番 株式会  
社クボタ基盤技術研究所内

JP 69-227113 A

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of an inorganic porous membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fabricating in the shape of a thin film, applying the charge of porous-glass material on a base material, or it uses as an inorganic porous membrane, making it solidify in the shape of a thin film, and forming in an inorganic porous membrane under strong acid nature or strong-base nature conditions, as an inorganic porous membrane, conventionally, after carrying out hydrothermal synthesis of the zeolite is performed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] About the technology which fabricates a zeolite in the shape of a thin film among the conventional inorganic porous membranes mentioned above From needing the energy supply with elevated-temperature high pressure high in needing an expensive facility for hydrothermal synthesis etc. To crystal each of the zeolite light obtained again which had to be called very expensive synthetic method Although uniform "pore" which has a fine path is formed, since a zeolite is obtained in the state of polycrystal, Though the aperture of the pore is proper and is the uniform thing to which the size was equal, since uneven larger "opening than aforementioned pore" arises among crystal grain children even if It could not but become the use which needs advanced separability (property of pore) which does not become the inorganic porous membrane which has precise pore uniformly as the whole, for example, is used as a molecular sieve for gas separation with the unsuitable thing. Moreover, in order to have formed porous-glass material in the shape of a thin film, the uniform pore which has a fine path was hard to be formed, and it was difficult for the use with which the property of pore is needed for altitude too to apply. if it is in the technology which applies the aforementioned charge of porous-glass material on a base material, and is especially solidified in the shape of a thin film, even if it is easy to produce a pinhole and a crack in the formed thin film and is able to form uniform pore depending on the surface state of the aforementioned base material, it will not be uniform as a whole too -- there was the actual condition that it could not but become a porous membrane "with nonuniformity"

[0004] Therefore, in view of the above-mentioned fault, the purpose of this invention forms the aperture of pore uniformly more, and is to offer the method of manufacturing easily the inorganic porous membrane which has a high property.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The feature composition of this invention for attaining this purpose An ammonium ion, phosphonium ion, the template agent that is chosen from amines and that consists of a kind at least, And it becomes considering the alkoxysilane solution containing the acid of water and the amount of catalysts as main material. And the inorganic-material constituent of pH 1-2.5 whose mole fraction ( $H_2O/Si$ ) of water and alkoxysilane is four or less Being in performing the heating process heat-treated under the paint film formation process which applies and dries and forms an amorphous nature paint film on an inorganic porosity base material, the low temperature to which crystallization according the aforementioned amorphous nature paint film to the aforementioned hydrolysis is not



carried out, and the conditions of an ordinary pressure, its operation and effect are as follows.

[0006] The [operation effect] The alkoxysilane containing an acid catalyst generates amorphous-like silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) (it is called a silica for short below) by carrying out condensation polymerization. It is thought that this silica serves as a chain-like macromolecule when the mole fraction ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ ) of water and alkoxysilane is small. Then, this invention persons are in the state which added the template agent, and if moisture content is low and condensation polymerization of the aforementioned alkoxysilane solution is carried out under the conditions that a rate of polymerization is slow Gather around the aforementioned template agent, and a chain-like silica is amorphous [-like] and serves as a chain-like macromolecule. If pH of the aforementioned inorganic-material constituent is 1-2.5 when it thinks that it will not become the pore standardized by the aforementioned template agent and various reaction conditions are examined Since the condensation polymerization speed of the aforementioned alkoxysilane is low and gels precisely, the mole fraction ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ ) of water and alkoxysilane or less by four And the new knowledge that the porous structure in the amorphous state of having many uniform apertures could be obtained was acquired by heat-treating the inorganic-material constituent of pH 1-2.5 under low temperature and the conditions of an ordinary pressure.

[0007] In order to accomplish this invention based on the aforementioned new knowledge and to obtain the aforementioned porous structure The paint film formation process which applies and dries the aforementioned inorganic-material constituent on an inorganic porosity base material, and forms an amorphous nature paint film, And the porous membrane in the amorphous state of having many uniform apertures by the easy method of performing the heating process heat-treated under low temperature to which crystallization according the aforementioned amorphous nature paint film to the aforementioned hydrolysis is not carried out, and the mild conditions of an ordinary pressure can be compounded now by low energy. Therefore, as it has not used conventionally, the porous membrane which can be used as a molecular sieve for gas separation was able to be offered cheaply.

[0008] As the aforementioned template agent, in addition, a tetrapod n-butyl ammonium ion ( $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ) ( $4\text{N}^+$ ), A tetrapod n-propyl ammonium ion ( $\text{n-C}_3\text{H}_7$ ) ( $4\text{N}^+$ ), A tetraethyl ammonium ion ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) ( $4\text{N}^+$ ) and a tetramethyl ammonium ion ( $\text{CH}_3$ ) ( $4\text{N}^+$ ), n-propyl trimethyl ammonium ion ( $\text{n-C}_3\text{H}_7$ ) ( $\text{CH}_3$ ) ( $3\text{N}^+$ ), A benzyl trimethyl ammonium ion ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) ( $\text{CH}_3$ ) ( $3\text{N}^+$ ), Tetrapod n-butyl phosphonium ion ( $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ) ( $4\text{P}^+$ ), Benzyltriphenylphosphonium ion ( $3\text{P}^+$ ) ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), where the silica of the shape of an aforementioned chain is gathered, 1, the 4-dimethyl -1, a 4-diazo bicyclo (2, 2, 2) octane, a pyrrolidine, n propylamine ( $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ), methyl quinuclidine, and, if it comes out Since it is easily removed from a silica by heat-treatment while it is convenient, although the silica is understood an added water part and furthermore carries out condensation polymerization, much pores of the uniform path specified in the size of the template agent can be formed. Moreover, since moderate polymerization conditions are acquired as the aforementioned silica tends to grow that the mole ratios ( $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ ) of the water and alkoxysilane in the aforementioned inorganic-material constituent are 0.1-150 in the shape of a chain, and \*\* and the acid in the aforementioned inorganic-material constituent are hydrochloric acids further crystallizing and the addition is 1 / 105 - 1/10 to water, it is convenient.

[0009]

[Embodiments of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained below. First, the inorganic-material constituent 1 shown in Table 1 is adjusted. DIP coating is carried out at the outside surface of a porosity base material, this inorganic-material constituent is dried, and a paint film is formed (paint film formation process). After dryness, the obtained paint film is calcinated (heating process) and formed in an inorganic porous membrane. Similarly, the paint film formation process and the heating process were performed also about the inorganic-material constituents 2-5, and the inorganic porous membrane was formed. In addition, 3 \*\* performed the paint film formation process and the heating process more nearly repeatedly by turns.

[0010]

[Table 1]

	1	2	3	4	5
アルコキシシラン	TEOS	TEOS	TEOS	TMOS	TEOS
エタノール	20	20	20	20	20
水	2	2	2	2	2
塩酸	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
テンプレート剤	TPABr 0.08	TEABr 0.08	TBABr 0.08	TPABr 0.08	TMABr 0.08

however, TEOS:tetrapod ethoxy silane TMOS:tetramethoxy silane TPABr: -- bromination -- tetrapropylammonium TEABr: -- tetraethylammonium bromide TBABr: -- bromination -- tetrabutylammonium TMABr: -- tetramethylammonium bromide it is -- each numeric value is a mole ratio to alkoxysilane

[0011] [Adjustment of an inorganic-material constituent] A sol-like constituent can be obtained for alkoxysilane, ethanol, water, and a hydrochloric acid mixture and by stirring for further 1 hour by the composition ratio of Table 1. The template agent of the specified quantity is added to this, and it stirs at the room temperature in the atmosphere for 2 hours, and considers as an inorganic-material constituent.

[0012] [Paint film formation process] As a porosity base material, the porosity alumina tube of 200nm of average pore size is used. The aforementioned porosity base material is flooded with the aforementioned inorganic-material constituent, under the stirring mixture condition of the aforementioned inorganic-material constituent, it pulls up by 0.5mm/second in speed, and the aforementioned inorganic-material constituent is applied to the aforementioned porosity support surface (DIP coating). It dries at a room temperature for 1 hour, and let this be a paint film. This operation is repeatedly made into one process 6 times.

[0013] [Heating process] By heating after a temperature up at 150 degrees C for 2 hours, the paint film obtained by drying is obtained as a vitrified inorganic porous membrane.

[0014] [Another operation gestalt] Although TPABr, TEABr, TBABr, and TMABr were used as a template agent with the gestalt of above-mentioned operation n-propyl trimethyl ammonium ion (n-C3H7) (CH3) (3N+), A benzyl trimethyl ammonium ion (C7H7) (CH3) (3N+), Tetrapod n-butyl phosphonium ion (n-C4H9) (4P+), Benzyltriphenylphosphonium ion (3P+) (C7H7) (C6H5), 1, the 4-dimethyl -1, a 4-diazo bicyclo (2, 2, 2) octane, A pyrrolidine, n propylamine (n-C3H7NH2), methyl quinuclidine, etc. can also be used, and when it is what a template agent commits as a cation, it can use with the gestalt of a halogenide, a hydroxide, etc. What is necessary is in short, just to have the element which is chosen from an ammonium ion, phosphonium ion, and amines and which consists of a kind at least. Moreover, as alkoxysilane, to be able to use tetrapod propoxysilane (Si4 (OC3H7)), tetrapod butoxysilane (Si4 (OC4H9)), etc. in addition to TEOS and TMOS, to carry out condensation polymerization by hydrolysis, and what is necessary is just the material which can generate a silica. Moreover, what mixed metal alkoxides, such as an alkoxide of a zirconium, aluminum, and titanium, with alkoxysilane may be used. Moreover, mole ratio of water and alkoxysilane (H2 O:Si) Especially 1-4 are desirable and the aforementioned silica tends to become the macromolecule of the shape of a low chain of a fractal dimension under such conditions. Furthermore, although a hydrochloric acid, a nitric acid, an acetic acid, a trifluoroacetic acid, Para toluenesulfonic acid, etc. can be used as an acid catalyst under such conditions, especially a hydrochloric acid is desirable, and when it is the addition which sets pH of a previous inorganic-material constituent to 1-2.5, especially a rate of polymerization can be made

late.

[0015]

[Example] The example of this invention is explained below. When the separability ability of nitrogen gas and carbon dioxide gas and the separability ability of nitrogen gas and gaseous helium were measured using the inorganic porous membrane obtained according to the gestalt of previous operation, it became as it is shown in Table 2.

[0016]

[Table 2]

However, alpha (gas 1/gas 2) is a ratio of the transmission rate P1 of pure gas 1, and the transmission rate P2 of pure gas 2 which penetrates an inorganic porous membrane in each temperature.

[0017] Moreover, the gas transmission rates P1 and P2 used for Table 2 show the value shown in Table 3 in each temperature.

[0018]

[Table 3]

		1	2	3	4	5
573K	P (N <sub>2</sub> )	$3.39 \times 10^{-6}$	$5.14 \times 10^{-5}$	$2.39 \times 10^{-5}$	$7.95 \times 10^{-6}$	$6.36 \times 10^{-5}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$1.93 \times 10^{-4}$	$3.14 \times 10^{-4}$	$2.36 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-4}$	$5.36 \times 10^{-4}$
	P (He)	$8.66 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^{-4}$	$2.05 \times 10^{-4}$
673K	P (N <sub>2</sub> )	$8.50 \times 10^{-5}$	$3.17 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-4}$	$1.34 \times 10^{-4}$	$3.84 \times 10^{-4}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$9.58 \times 10^{-4}$	$2.60 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-3}$	$1.37 \times 10^{-3}$	$3.31 \times 10^{-3}$
	P (He)	$7.50 \times 10^{-4}$	$1.38 \times 10^{-3}$	$1.20 \times 10^{-3}$	$8.19 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-3}$
773K	P (N <sub>2</sub> )	$1.04 \times 10^{-4}$	$6.97 \times 10^{-4}$	$3.52 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-4}$	$9.18 \times 10^{-4}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$1.39 \times 10^{-3}$	$4.97 \times 10^{-3}$	$3.28 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$8.14 \times 10^{-3}$
	P (He)	$9.00 \times 10^{-4}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-3}$	$9.77 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10^{-3}$

[0019] From Table 2, the inorganic porous membrane of this invention shows high carbon-dioxide-gas separability to nitrogen also in an elevated temperature, and is considered that the homogeneous porous structure controlled by the aperture of nanometer order is obtained. Moreover, from Table 3, it also turns out that sufficient amount of gas transparency is obtained, and has proved demonstrating a performance sufficiently high as a gas permeation membrane.

---

[Translation done.]

DERWENT-ACC-NO: 1997-486190

DERWENT-WEEK: 200325

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Preparing inorganic porous film - by applying inorganic aqueous solution to porous inorganic support, then low temperature heating at atmospheric pressure

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY[AGEN] , KUBOTA CORP[KUBI]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0040816 (February 28, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3391622 B2	March 31, 2003	N/A	005	B01D 071/02
JP 09227113 A	September 2, 1997	N/A	006	C01B 033/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3391622B2	N/A	1996JP-0040816	February 28, 1996
JP 3391622B2	Previous Publ.	JP 9227113	N/A
JP 09227113A	N/A	1996JP-0040816	February 28, 1996

INT-CL (IPC): B01D053/22, B01D071/02 , C01B033/12 , C04B041/85

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09227113A

BASIC-ABSTRACT:

An inorganic porous film is produced by (a) forming an amorphous film by applying to an inorganic porous support an inorganic material compsn. having a pH value of 1-2.5 and contg. mainly a template agent consisting of at least one selected from ammonium ions, phosphonium ions, and amines and an alkoxysilane soln. contg. water and a catalytic amt. of an acid in a mole ratio of water to alkoxysilane (H<sub>2</sub>O/Si) of up to 4 and drying; and (b) heating the amorphous film under the atmospheric pressure at low temps. at which the amorphous film is not

crystallised by hydrolysis.

USE - The inorganic porous film can be used as a gas separation membrane.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION INORGANIC POROUS FILM APPLY INORGANIC  
AQUEOUS SOLUTION

POROUS INORGANIC SUPPORT LOW TEMPERATURE HEAT  
ATMOSPHERE PRESSURE

DERWENT-CLASS: E36 J01 L02

CPI-CODES: E11-Q01; E31-P01; J01-C03; J01-E03E; L02-A02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805  
C807 M411 M720 M781 M903 M904 M910 N163 N209 N242  
N262 N301 N309 N382 N421 N442 N513 N514 N515 Q431  
Q453 Q508 R043 R044

Specific Compounds

01694P 01694R

Registry Numbers

1694P 1694U

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

C106 C108 C530 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807  
M411 M720 M903 M904 M910 N163 N513 N514 N515 Q431  
Q453

Specific Compounds

01066P

Registry Numbers

1066P

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

B002 B100 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N163 N513  
N514 N515 Q431 Q453

Specific Compounds

01671P

PAT-NO: JP409227113A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09227113 A

TITLE: PRODUCTION OF INORGANIC POROUS MEMBRANE

PUBN-DATE: September 2, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAZAWA, TETSUO

KURAOKA, KOUJI

ONISHI, TAKAAKI

OSADA, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

N/A

KUBOTA CORP

N/A

APPL-NO: JP08040816

APPL-DATE: February 28, 1996

INT-CL (IPC): C01B033/12, B01D053/22 , B01D071/02 , C04B041/85

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for easily producing an inorganic porous membrane having high characteristics by uniformly forming pores having a small pore diameter.

**SOLUTION:** This method for producing an inorganic porous membrane comprises forming an amorphous coated membrane by applying and drying an inorganic material composition consisting of a template material consisting of at least one kind selected from ammonium ion, phosphonium ion and amines, and an

alkoxysilane solution containing water and an acid of a catalytic amount as main components, by  $\leq 4$  molar ratio of water to the alkoxysilane ( $H<SB>2</SB>O/Si$ ), and having pH 1-2.5, on an inorganic porous supporting material, and then-treat the amorphous coated membrane under conditions of a low temperature and atmospheric pressure not causing a crystallization by hydrolysis thereof.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO